

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

Rec'd PCT/PTO 20 MAY 2005

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/045844 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B32B 15/00,
18/00, F01D 5/00, C25D 15/02, C23C 4/02, F01D 5/28

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HALBERSTADT,
Knut [DE/DE]; Nachbarsweg 80, 45481 Mülheim a.d.
Ruhr (DE). STAMM, Werner [DE/DE]; Kahlenberg 18,
45481 Mülheim a.d. Ruhr (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012095

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE-
SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München
(DE).(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Oktober 2003 (30.10.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

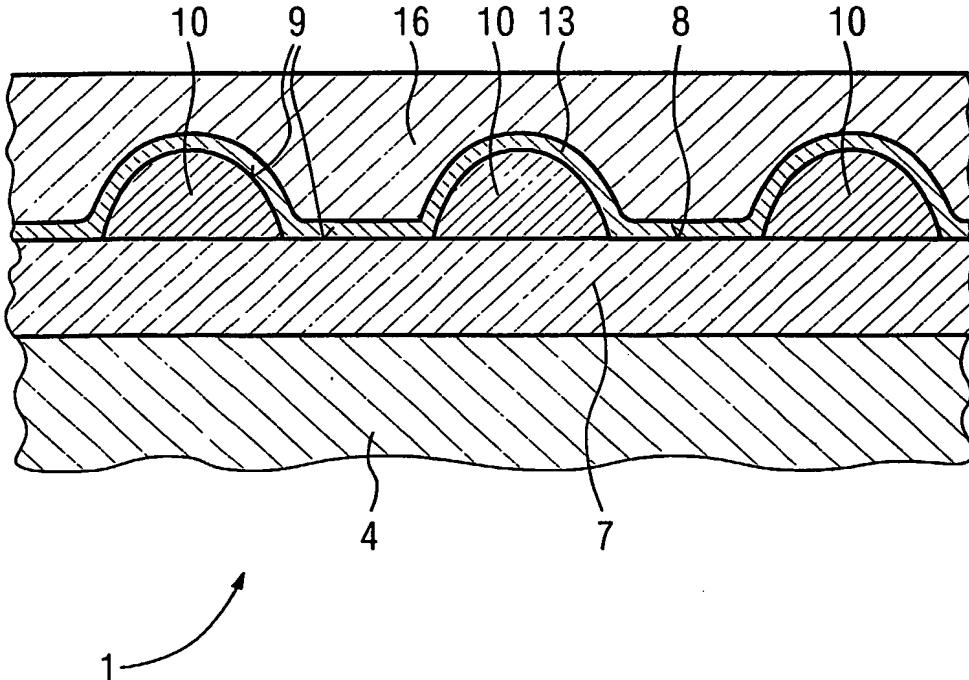
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LAYER SYSTEM

(54) Bezeichnung: SCHICHTSYSTEM



(57) Abstract: In layer systems according to prior art, the adhesion between the layers or between the layers and the substrate is often poor. In the inventive layer system (1), the surface of the interface (9) between the layers is enlarged such that the connection and adhesion are improved.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/045844 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Schichtsystem

Die Erfindung betrifft ein Schichtsystem gemäß dem
5 Oberbegriff des Anspruchs 1.

Die US-PS 5,952,110 offenbart ein Schichtsystem, bei dem grobe Partikel in einer äusseren Schicht enthalten sind. Die groben Teilchen ragen aus der äußen Oberfläche heraus und
10 dienen zur Erhöhung des abrasiven Widerstands. Die groben Partikel weisen eine andere chemische Zusammensetzung als die Schicht auf.

Die US-PS 5,579,534 offenbart ein Schichtsystem, das mindestens drei Schichten aufweist, bei dem grobe Teilchen auf einer Schicht aus feineren Teilchen angeordnet sind.

Die US 6,444,331 zeigt eine Bondschicht, die aufgerauht ist, um eine verbesserte Haftung von Wärmedämmenschicht und Bondschicht zu erreichen.

Schichtsysteme weisen aber immer noch eine schlechte Haftung der Schichten untereinander oder der Schicht auf einem Substrat auf.

25 Es ist daher Aufgabe der Erfindung, dieses Problem zu überwinden.

30 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Schichtsystem gemäß des Anspruchs 1.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Schichtsystems sind in den Unteransprüchen aufgelistet. Die vorteilhaften
35 Ausgestaltungen der Unteransprüche können miteinander kombiniert werden.

Die Figur zeigt ein Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Schichtsystems 1.

- 5 Ein Schichtsystem 1 besteht aus einem Substrat 4, das beispielsweise aus einem keramischen oder einem metallischen Material, insbesondere einer kobalt- oder nickelbasierten Superlegierung, besteht.
- 10 Auf dem Substrat 4 ist eine Zwischenschicht 7 angeordnet. Diese Zwischenschicht weist insbesondere eine hohe Dichte auf und besteht im Fall der Superlegierung als Substrat 4 aus der Zusammensetzung des Typs MCrAlY (M= Fe, Co, Ni).
- 15 Die Mikrostruktur der Zwischenschicht 7 weist zumindest teilweise feine Teilchen (feine Körnung) auf bzw. ist zumindest teilweise aus Teilchen feiner Körnung hergestellt worden. Feine Körnung bedeutet Korndurchmesser kleiner 22 Mikrometer, insbesondere zwischen 8 und 22 Mikrometer. Der Anteil Teilchen mit feiner Körnung zur Herstellung der Zwischenschicht 7 beträgt bspw. 50%. Insbesondere die Teilchen feiner Körnung erlauben die Herstellung einer dichten Zwischenschicht 7.
Die Teilchen für die Zwischenschicht 7 weisen bspw. Korndurchmesser zwischen 8 und 44 Mikrometer auf.
- 25 Die Zwischenschicht 7 kann auf verschiedene Art und Weise hergestellt worden sein: Chemical Vapour Deposition (CVD), Plasmaspritzen (APS, LPPS, VPS,...), High Velocity Oxy Fuel (HVOF) oder andere Beschichtungsmethoden.
- 30 Auf der äußenen Oberfläche 8 der Zwischenschicht 7 ist eine möglichst einlagige Schicht aus sehr grobkörnigen Spritzgut 10 aufgebracht, wobei die Korndurchmesser bspw. größer 80 Mikrometer, insbesondere grösser 100 Mikrometer, sind. Dabei wird eine nuppenartige Oberfläche gebildet.

Beim Plasmaspritzen wird die Plasmaspritz- Anlage bspw. so eingestellt, dass nur ein Oberflächenbereich der groben Körner 10 aufschmilzt, um eine Haftung der groben Körner 10 auf der Zwischenschicht 7 zu ermöglichen. Die groben Körner 10
5 weisen bspw. eine Zusammensetzung der Art MCrAlY auf.

Ebenso kann die äußere Oberfläche 8 der Zwischenschicht 7 erwärmt oder aufgeschmolzen werden, d.h. sie ist weich, so dass beim Auftreffen von groben Teilchen 10, insbesondere bei
10 hoher Geschwindigkeit, diese in die Zwischenschicht 7 eindringen und sich dort verankern.

Ebenso können bspw. durch lokales Wachstum auf der Oberfläche 8 grobe Teilchen 10 wachsen gelassen werden, indem lokal auf
15 der Oberfläche 8 verteilt Wachstumskeime vorhanden sind oder die Oberfläche so angeregt ist, dass nur dort Wachstumsbedingungen gegeben sind.

Die Haftoberfläche 9, die von der Zwischenschicht 7 und den
20 groben Teilchen 10 gebildet wird, ist wesentlich größer als die äußere Schicht der noch unbeschichteten Oberfläche 8 der Zwischenschicht 7.

Auf die so hergestellte Struktur von Zwischenschicht 7 und
25 groben Teilchen 10 wird optional eine weitere dünne Schicht 13 (bspw. 40 bis 80 Mikrometer dick) eines Spritzgutes mittelgrober Körner (mittlere Körnung: 22 bis 62 Mikrometer) mittels bekannter Verfahren aufgetragen.

30 Die vergrößerte Haftoberfläche 9 bleibt erhalten. Durch die bis um vorzugsweise mindestens 20% größere Haftoberfläche 9 wird eine bessere Haftfestigkeit der äußeren Schicht 16 mit dem Schichtsystem 1 erreicht.

35 Die Schicht 13 weist bspw. eine Zusammensetzung der Art MCrAlY auf.

Die groben Teilchen 10 und die mittleren Teilchen 13 der Schicht 13 können durch atmosphärisches Plasmaspritzen (APS), Niederdruckplasmaspritzen (LPPS), Vakuumplasmaspritzen (VPS), Kaltgasspritzen oder Sprühkompaktspritzen aufgebracht werden.

5

Auf die Schicht 13 wird eine äußere Schicht 16 aufgetragen.

10 Die äußere Schicht 16 ist beispielsweise eine keramische Schicht und im Fall der Anwendung für Turbinenbauteile, insbesondere für Gasturbinenbauteile, ist die äußere Schicht 16 eine Wärmedämmenschicht.

15

1. Schichtsystem (1)

mit einem Substrat (4),
einer Zwischenschicht (7) und
einer äußenen Schicht (16),
5 Teilchen (10) grober Körnung,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Teilchen (10) auf der Zwischenschicht (7) vorhanden
sind,
10 auf denen die äußere Schicht (16) aufgebracht ist,
wobei die Zwischenschicht (7) eine Zusammensetzung MCrAlY
aufweist,
wobei die Teilchen (10) eine Zusammensetzung MCrAlY
aufweisen, und
15 wobei M für ein Element der Gruppe Eisen, Kobalt oder
Nickel steht.

2. Schichtsystem nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass
20 auf die groben Teilchen (10) vor Aufbringung der äusseren
Schicht (16) eine weitere Schicht (13) aufgebracht ist.

3. Schichtsystem nach Anspruch 2,

25 dadurch gekennzeichnet, dass
die Schicht (13) aus Teilchen mittlerer Körnung besteht.

30 4. Schichtsystem nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass
die Zwischenschicht (7) zumindest teilweise aus Teilchen
feiner Körnung besteht.

5. Schichtsystem nach Anspruch 1 oder 4,
dadurch gekennzeichnet, dass

die Zwischenschicht (7) dicht ist.

5

6. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass

10 das Substrat (4) eine kobalt- oder nickelbasierte
Superlegierung ist.

15 7. Schichtsystem nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass

20 die groben Teilchen (10) eine Zusammensetzung MCrAlY
aufweisen,
wobei M für ein Element der Gruppe Eisen, Kobalt oder
Nickel steht.

25 8. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
die äußere Schicht (16) eine keramische Schicht ist.

30 9. Schichtsystem nach Anspruch 1 oder 8,
dadurch gekennzeichnet, dass

die äußere Schicht (16) eine Wärmedämmsschicht ist.

35

10. Schichtsystem nach Anspruch 1, 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet, dass

5 die Zwischenschicht (7) durch Plasmaspritzen aufgebracht
ist.

11. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass

10 das Schichtsystem (1) ein Gasturbinenteil ist.

12. Schichtsystem nach Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet, dass

20 die Teilchen (10) grober Körnung Korndurchmesser grösser
80 Mikrometer, insbesondere grösser 100 Mikrometer
aufweisen.

13. Schichtsystem nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet, dass

25 die Teilchen mittlerer Körnung für die Schicht (13)
Korndurchmesser zwischen 22 Mikrometer und 62 Mikrometer
aufweisen.

30 14. Schichtsystem nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, dass

35 die Teilchen feiner Körnung für die Zwischenschicht (7)
Korndurchmesser kleiner 22 Mikrometer, insbesondere 8 und
22 aufweisen.

15. Schichtsystem nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, dass

5 die Teilchen für die Zwischenschicht (7) Korndurchmesser
zwischen 8 Mikrometer und 44 Mikrometer aufweisen.

16. Schichtsystem nach Anspruch 14 oder 15,
dadurch gekennzeichnet, dass

10 der Anteil der Teilchen für die Zwischenschicht (7) mit
feiner Körnung bei 50% liegt.

15

20

1/1

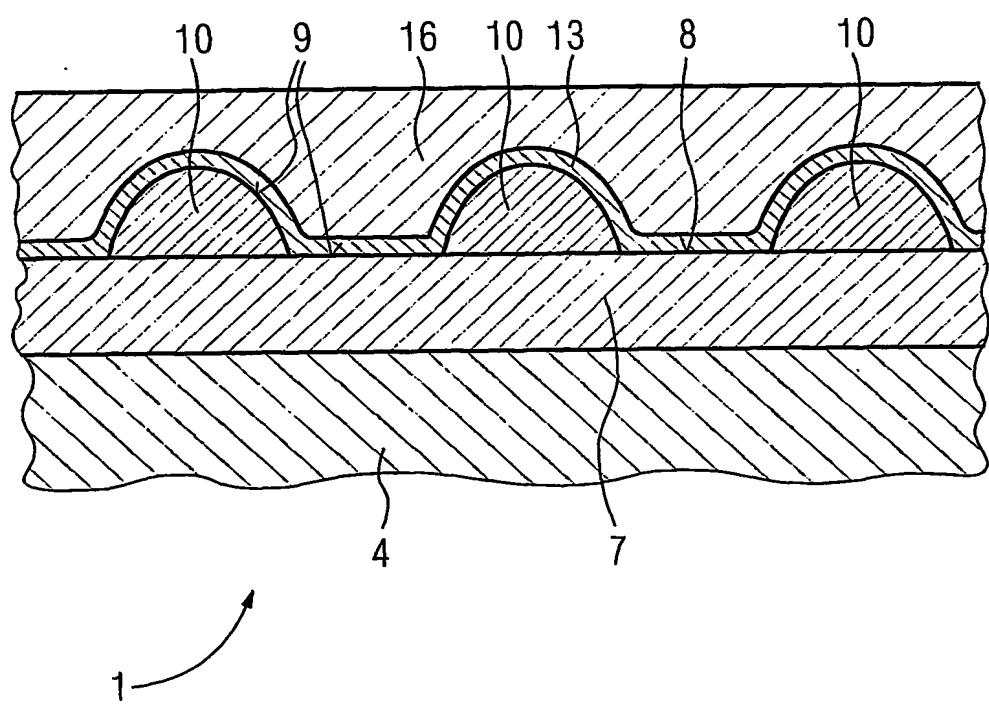


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

EP 03/12095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B15/00 B32B18/00 F01D5/00 C25D15/02 C23C4/02
F01D5/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B F01D C25D C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 050 663 A (GEN ELECTRIC) 8 November 2000 (2000-11-08) figures 2,3; examples 1,2 ---	1-4,6,7, 9,11-16
A	US 2002/168537 A1 (JOHNSON ROBERT ALAN ET AL) 14 November 2002 (2002-11-14) paragraphs '0060!-'0073!; figures 2,3 ---	1-16
Y	US 2002/076571 A1 (JOHNSON ROBERT ALAN ET AL) 20 June 2002 (2002-06-20) paragraphs '0013!,'0022!,'0034!,'0035!; figure 2 ---	1-4,6,7, 9,11-16
Y	EP 0 315 122 A (DEUTSCHE FORSCH LUFT RAUMFAHRT) 10 May 1989 (1989-05-10) page 4, line 12-25; claim 1; example 2 ---	1-4,6,7, 9,11-16 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

30 January 2004

13/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schweissguth, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

EP 03/12095

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 440 499 B1 (COSACK THOMAS ET AL) 27 August 2002 (2002-08-27) the whole document ---	1-16
A	US 5 894 053 A (FRIED REINHARD) 13 April 1999 (1999-04-13) the whole document ---	1-16
A	US 5 906 895 A (TAKAHASHI MASASHI ET AL) 25 May 1999 (1999-05-25) the whole document ---	1-16
A	EP 0 443 877 A (BAJ LTD) 28 August 1991 (1991-08-28) the whole document ---	1-16
A	EP 0 783 043 A (GEN ELECTRIC) 9 July 1997 (1997-07-09) the whole document -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

EP 03/12095

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1050663	A	08-11-2000	US EP JP TW US	6468669 B1 1050663 A2 2001012207 A 534927 B 2002168537 A1	22-10-2002 08-11-2000 16-01-2001 01-06-2003 14-11-2002
US 2002168537	A1	14-11-2002	US EP JP TW	6468669 B1 1050663 A2 2001012207 A 534927 B	22-10-2002 08-11-2000 16-01-2001 01-06-2003
US 2002076571	A1	20-06-2002		NONE	
EP 0315122	A	10-05-1989	DE DE EP JP US	3737361 A1 3884340 D1 0315122 A2 1152233 A 5080981 A	24-05-1989 28-10-1993 10-05-1989 14-06-1989 14-01-1992
US 6440499	B1	27-08-2002	DE WO DE EP ES JP	19807636 C1 9942633 A1 59901188 D1 1060282 A1 2175956 T3 2002504628 T	18-11-1999 26-08-1999 16-05-2002 20-12-2000 16-11-2002 12-02-2002
US 5894053	A	13-04-1999	DE AT CA CN CZ DE EP JP PL PL RU	19545025 A1 211185 T 2188614 A1 1160088 A 9603468 A3 59608498 D1 0776985 A1 9176818 A 317298 A1 182552 B1 2209256 C2	05-06-1997 15-01-2002 03-06-1997 24-09-1997 13-08-1997 31-01-2002 04-06-1997 08-07-1997 09-06-1997 31-01-2002 27-07-2003
US 5906895	A	25-05-1999	JP CN DE GB	10088368 A 1178204 A , B 19741223 A1 2317400 A , B	07-04-1998 08-04-1998 02-04-1998 25-03-1998
EP 0443877	A	28-08-1991	GB CA DE DE EP ES JP JP US	2241506 A 2036904 A1 69100853 D1 69100853 T2 0443877 A1 2047373 T3 3304104 B2 4218698 A 5076897 A	04-09-1991 24-08-1991 10-02-1994 21-04-1994 28-08-1991 16-02-1994 22-07-2002 10-08-1992 31-12-1991
EP 0783043	A	09-07-1997	US DE DE EP JP	5683825 A 69607449 D1 69607449 T2 0783043 A1 9279364 A	04-11-1997 04-05-2000 26-10-2000 09-07-1997 28-10-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

EP 03/12095

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B15/00 B32B18/00 F01D5/00 C25D15/02 C23C4/02
F01D5/28

F01D5/00 C25D15/02 C23C4/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B32B F01D C25D C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 050 663 A (GEN ELECTRIC) 8. November 2000 (2000-11-08) Abbildungen 2,3; Beispiele 1,2 ----	1-4,6,7, 9,11-16
A	US 2002/168537 A1 (JOHNSON ROBERT ALAN ET AL) 14. November 2002 (2002-11-14) Absätze '0060!-'0073!; Abbildungen 2,3	1-16
Y	US 2002/076571 A1 (JOHNSON ROBERT ALAN ET AL) 20. Juni 2002 (2002-06-20) Absätze '0013!,'0022!,'0034!,'0035!; Abbildung 2	1-4,6,7, 9,11-16
Y	EP 0 315 122 A (DEUTSCHE FORSCH LUFT RAUMFAHRT) 10. Mai 1989 (1989-05-10) Seite 4, Zeile 12-25; Anspruch 1; Beispiel 2 ----	1-4,6,7, 9,11-16
	----	----

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
30. Januar 2004	13/02/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Schweissguth, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

EP 03/12095

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 440 499 B1 (COSACK THOMAS ET AL) 27. August 2002 (2002-08-27) das ganze Dokument	1-16
A	US 5 894 053 A (FRIED REINHARD) 13. April 1999 (1999-04-13) das ganze Dokument	1-16
A	US 5 906 895 A (TAKAHASHI MASASHI ET AL) 25. Mai 1999 (1999-05-25) das ganze Dokument	1-16
A	EP 0 443 877 A (BAJ LTD) 28. August 1991 (1991-08-28) das ganze Dokument	1-16
A	EP 0 783 043 A (GEN ELECTRIC) 9. Juli 1997 (1997-07-09) das ganze Dokument	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

/EP 03/12095

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1050663	A	08-11-2000	US EP JP TW US	6468669 B1 1050663 A2 2001012207 A 534927 B 2002168537 A1		22-10-2002 08-11-2000 16-01-2001 01-06-2003 14-11-2002
US 2002168537	A1	14-11-2002	US EP JP TW	6468669 B1 1050663 A2 2001012207 A 534927 B		22-10-2002 08-11-2000 16-01-2001 01-06-2003
US 2002076571	A1	20-06-2002		KEINE		
EP 0315122	A	10-05-1989	DE DE EP JP US	3737361 A1 3884340 D1 0315122 A2 1152233 A 5080981 A		24-05-1989 28-10-1993 10-05-1989 14-06-1989 14-01-1992
US 6440499	B1	27-08-2002	DE WO DE EP ES JP	19807636 C1 9942633 A1 59901188 D1 1060282 A1 2175956 T3 2002504628 T		18-11-1999 26-08-1999 16-05-2002 20-12-2000 16-11-2002 12-02-2002
US 5894053	A	13-04-1999	DE AT CA CN CZ DE EP JP PL PL RU	19545025 A1 211185 T 2188614 A1 1160088 A 9603468 A3 59608498 D1 0776985 A1 9176818 A 317298 A1 182552 B1 2209256 C2		05-06-1997 15-01-2002 03-06-1997 24-09-1997 13-08-1997 31-01-2002 04-06-1997 08-07-1997 09-06-1997 31-01-2002 27-07-2003
US 5906895	A	25-05-1999	JP CN DE GB	10088368 A 1178204 A , B 19741223 A1 2317400 A , B		07-04-1998 08-04-1998 02-04-1998 25-03-1998
EP 0443877	A	28-08-1991	GB CA DE DE EP ES JP JP US	2241506 A 2036904 A1 69100853 D1 69100853 T2 0443877 A1 2047373 T3 3304104 B2 4218698 A 5076897 A		04-09-1991 24-08-1991 10-02-1994 21-04-1994 28-08-1991 16-02-1994 22-07-2002 10-08-1992 31-12-1991
EP 0783043	A	09-07-1997	US DE DE EP JP	5683825 A 69607449 D1 69607449 T2 0783043 A1 9279364 A		04-11-1997 04-05-2000 26-10-2000 09-07-1997 28-10-1997